

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-065362

(43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.Cl. C08G 64/06
 F21M 3/02
 F21M 7/00

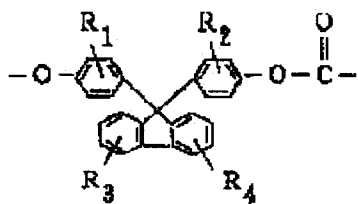
(21)Application number : 04-175507

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 02.07.1992

(72)Inventor : TOKUDA TOSHIMASA
 TAKEMOTO HIDEMI

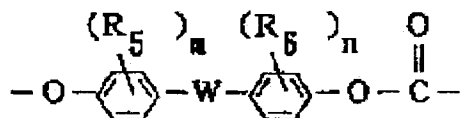
(54) LAMP COVER



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin having improved heat resistance and being useful for especially an automobile head lamp cover by using a specified amount of 9,9-bis(4-hydroxyphenylethyl)-fluorene as a comonomer of an aromatic polycarbonate resin.

CONSTITUTION: An aromatic polycarbonate resin comprising repeating units of formula I (wherein R1 to R4 are each H, halogen, phenyl or 1-3C alkyl) and 1-40 repeating units of formula II (wherein W is a single bond, alkylidene, cycloalkylidene, sulfone, sulfide or oxide; R1 and R6 are each H, halogen, phenyl or 1-3C alkyl; and (m) and (n) are each 1-4) per 100 repeating units of formula I. This resin has high heat resistance and excellent moldability and transparency,



II so that it can be desirably used for a lamp cover especially an automobile lamp cover.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

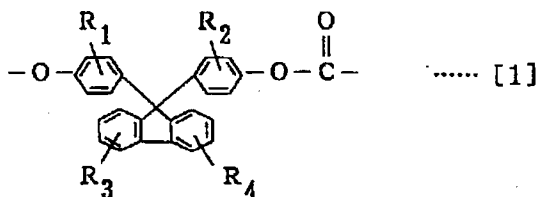
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

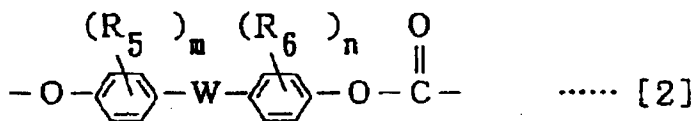
[Claim 1] The following general formula [1]

[Formula 1]



[--- among a formula, R1 -R4 is a hydrogen atom, a halogen atom, a phenyl group, and the alkyl group of carbon numbers 1-3, and it is the same --- or you may differ.] The configuration unit come out of and expressed, and the following general formula [2]

[Formula 2]



[--- the inside W of a formula, it is single bond, an alkylidene radical, a cyclo alkylidene radical, a phenyl group permutation alkylidene radical, a sulfone radical, a sulfide radical, or an oxide radical, and R5 and R6 are a hydrogen atom, a halogen atom, a phenyl group, and the alkyl group of carbon numbers 1-3, and are the same --- or you may differ and m and n are the integers of 1-4, respectively.] It comes out, and consists of a configuration unit expressed, and 1-40 unit content of the configuration unit expressed with a general

formula [1] per configuration unit 100 unit is carried out, and it is 0.7g. Lamp cover which the specific viscosity of the solution which dissolved in the 100ml methylene chloride becomes from the aromatic series polycarbonate resin which is 0.19–0.63.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65362

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月 8 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/06	N P T	9362-4 J		
F 2 1 M 3/02		W 9249-3 K		
7/00		H 9249-3 K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-175507

(22)出願日 平成 4 年(1992) 7 月 2 日

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 21 号

(72)発明者 徳田 俊正

東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 21 号 帝人化
成株式会社内

(72)発明者 竹本 英海

東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 21 号 帝人化
成株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ランプカバー

(57)【要約】

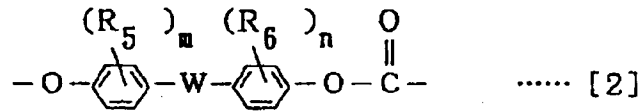
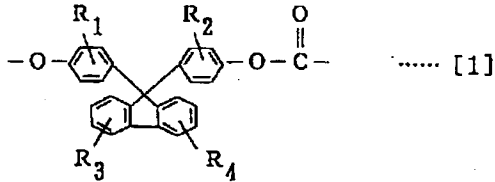
【目的】 9, 9-ビス (4-オキシフェニレン) フル
オレン構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂よ
りなる耐熱性が改善されたランプカバーを提供する。

【構成】 9, 9-ビス (4-オキシフェニレン) フル
オレン構造単位を、構成単位 1 0 0 単位当り 1 ~ 4 0 単
位含有し且つ比粘度が 0. 1 9 ~ 0. 6 3 である芳香族
ポリカーボネート樹脂よりなるランプカバー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕

【化1】



〔式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R₅及びR₆は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なってもよく、m及びnは夫々1～4の整数である。〕で表される構成単位からなり、構成単位100単位当たり一般式〔1〕で表される構成単位を1～40単位含有し且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解した溶液の比粘度が0.19～0.63である芳香族ポリカーボネート樹脂よりなるランプカバー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ランプカバーに関する。更に詳しくは、特に自動車のヘッドランプカバーに有用な9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂よりなる耐熱性の改善されたランプカバーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車用ランプカバーにはポリメチルメタクリレート樹脂(PMMA)が用いられてきたが、耐熱性及び耐衝撃性の点で2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからの芳香族ポリカーボネート樹脂が用いられるようになってきた。更に、最近ではエネルギー効率の面から自動車の軽量化が促進され、ランプカバー類もより光源近くに設計されるようになり、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂よりも更に優れた耐熱性を有する材料の開発が望まれている。

【0003】一方、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンにカーボネート前駆体を反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂は公知であり、耐熱性が良好なことも知られている。しかしながら、このホモポリマーを合成する際、溶剤に不溶のゲル状物が多量

〔式中R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なってもよい。〕で表される構成単位及び下記一般式〔2〕

【化2】

に生成し、溶剤可溶成分の収率は高々60～70%で実用性に乏しいものであった。また、このものを溶融成形しようとした場合、溶融粘度が高すぎて成形できないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂よりなる耐熱性が改善されたランプカバーを提供することを目的とする。

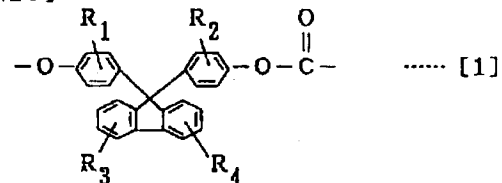
【0005】本発明者等は、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンから実用性のある芳香族ポリカーボネート樹脂を製造せんとして鋭意検討を重ねた結果、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを特定量共重合した芳香族ポリカーボネート樹脂がランプカバーとして好適であることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式〔1〕

【0007】

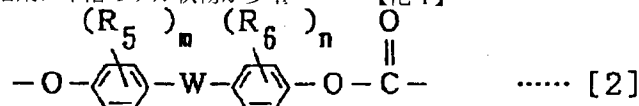
【化3】



【0008】〔式中R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なってもよい。〕で表される構成単位及び下記一般式〔2〕

【0009】

【化4】



【0010】〔式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R₅及びR₆は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なっているが、m及びnは夫々1～4の整数である。〕で表される構成単位からなり、構成単位100単位当たり一般式

〔1〕で表される構成単位を1～40単位含有し且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解した溶液の比粘度が0.19～0.63である芳香族ポリカーボネート樹脂よりなるランプカバーに係るものである。

【0011】本発明で対象とする芳香族ポリカーボネート樹脂は、特に9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン合成時に副生する不純物を極力除去した99.50%以上の高純度の9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン及び他の二価フェノールを使用し、ホスゲンとの界面重合又はジフェニルカーボネートとのエステル交換法により得られる。ホスゲンとの反応は、通常酸結合剤及び溶媒の存在下に行う。酸結合剤としては例えばピリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の水溶液が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えば第三級アミン、第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤としては例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。更に、予め脱気した溶媒を用い、且つ水溶液には少量のハイドロサルファイト等の酸化防止剤を添加し、窒素ガス雰囲気中でホスゲン化してもよい。

【0012】本発明において9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンとの共重合に用いる二価フェノールとしては、例えば4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等があげられる。中でも2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕が特に好ましい。また、これらの一種を単独で用いても又は二種以上を併用しても差支えない。共重合方法は、上記二価フェノール類を同時に用いるか、別々に合成したオリゴマーを混合して重合する等の通常の共重合方法が任意に採用される。かくして得られる芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、塩化メチレンに0.7g/100mlの濃度に溶解し、20℃で測定した比粘度が0.19～0.63の範囲であり、0.26～0.45の範囲が好ましい。この比粘度が0.19未満では成形品が脆くなり、0.63より高くなると流動性が悪く成形不良を生じ、光学的に良好な成形品が得られ難くなる。

【0013】本発明のランプカバーは射出成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形、注型成形等各種の成形方法により成形されるが、射出成形が最も簡便な方法である。射出成形加工温度は250～350℃が好ましい。成形に当り、必要に応じて例えばトリフェニルフォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイト、ジフェニルハイドロジェンフォスファイト、イルガノックス1076〔ステアリル-β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等のような安定剤、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等のような耐候剤、帯電防止剤、離型剤、染料等を透明性を損なわない範囲で添加してもよい。

【0014】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部及び%は重量部及び重量%である。また、比粘度、ガラス転移点(Tg)、流動性(MFR)及び全光線透過率は下記の方法で測定した。

【0015】比粘度：ポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した。

【0016】二次転移点(Tg)：デュポン社製910 DSCにより測定した。

【0017】流動性(MFR)：JIS K-7210に準拠して280℃、荷重2.16kgで10分間に流出したポリマー量(g)で示した。

【0018】全光線透過率：ASTM D-1003に準拠して日本電色(株)製Σ80により測定した。

【0019】

【実施例1】ホスゲン吹込管及び還流冷却器を設けた反応槽に純水271部及び48.5%水酸化ナトリウム水溶液17.9部を仕込み、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン0.95部及びビスフェノール

A11. 7部を溶解させた後塩化メチレン161部を加え、激しく攪拌しながら20℃でホスゲン7.5部を約40分を要して吹込み反応させた。次いで、内温を30℃に昇温し、p-tert-ブチルフェノール0.284部及び48.5%水酸化ナトリウム水溶液2.2部を加えて乳化させた後、トリエチルアミン0.03部を加えて2時間攪拌を続けて反応を終了した。反応終了後有機相を分離し、塩化メチレンで希釈して水洗した後塩酸で中和し、水洗を繰返して水相の導電率が純水とほぼ等しくなったところで有機相を分離し、塩化メチレンを蒸発しながら粉碎してパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.426、T_gは160℃であった。このパウダーを280℃で押出してペレット化したもののMFRは9.0であった。このパウダーにトリス（ノニルフェニル）ホスファイトを0.03%、イルガノックス1076を0.05%及びステアリン酸モノグリセリドを0.2%加えて280℃で押出してペレット化した後径40mm、1mm厚みの円板状試験片に射出成形した。このものの全光線透過率は90%であった。

【0020】

【実施例2】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを1.9部、ビスフェノールAを11.1部及びp-tert-ブチルフェノールを0.324部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.401、T_gは171℃、MFRは8.5であった。このパウダーに実施例1と同様の添加剤を加え、実施例1と同様に成形し、評価したところ全光線透過率は89%であった。

【0021】

【実施例3】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを3.8部、ビスフェノールAを9.9部およびp-tert-ブチルフェノールを0.365部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。得られた

パウダーの比粘度は0.365、T_gは183℃、MFRは6.0であった。このパウダーに実施例1と同様の添加剤を加え、実施例1と同様に成形し、評価したところ全光線透過率は89%であった。

【0022】

【比較例1】比粘度が0.451のビスフェノールAポリカーボネート〔帝人化成（株）製パンライトL-1250〕を実施例1と同様に評価した。このポリマーのT_gは150℃、MFRは8.0、全光線透過率は89%であった。

【0023】

【比較例2】9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを9.5部、ビスフェノールAを6.2部及びp-tert-ブチルフェノールを0.243部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.538、T_gは220℃、MFRは熔融流動性が悪く測定不能であった。このパウダーを用いて実施例1と同様に成形したところ成形片中に未熔融部分が残し、全光線透過率は67%と低かった。

【0024】

【比較例3】p-tert-ブチルフェノールを0.081部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。得られたパウダーの比粘度は0.769、T_gは175℃、MFRは熔融流動性が悪く測定不能であった。このパウダーを用いて実施例1と同様に成形したところ、成形品中に未熔融部分が残し、全光線透過率は70%と低かった。

【0025】

【発明の効果】本発明のランプカバーは、耐熱性が高く且つ成形性、透明性にも優れているので、ランプカバー特に自動車用のヘッドランプカバーに好適に利用できる。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂よりなる耐熱性が改善されたランプカバーを提供することを目的とする。なお、本発明でいうランプカバーとは自動車のヘッドランプレンズ、方向指示灯や尾燈用のレンズやカバー等照明灯に用いるレンズやカバー等を含む。

【手続補正書】

【提出日】平成5年10月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】